

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-216455

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

B09B 5/00  
B01D 53/87

(21)Application number : 10-022969

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.02.1998

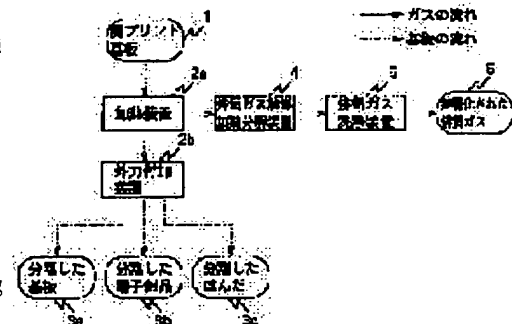
(72)Inventor : SATO KAZUHIKO  
MIYAMOTO TOMOHIKO  
YASUDA TAKESHI  
SUGANO SHUICHI  
SATO KOJI  
SATO YOSHIO

## (54) TREATING APPARATUS OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARD AND ITS TREATMENT METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of a harmful exhaust gas by providing the apparatus with a catalytic thermal decomposition device for treating an organic exhaust gas generated in the treatment and a gas cleaning device.

SOLUTION: A waste printed circuit board 1 is heated to a temp. equal to or higher than the melting temp. of a solder by a heating device 2a. The waste printed circuit board 1 is separated into a substrate 3a, electronic parts 3b and the solder 3c by impressing external force by an external force impressing device 2b while keeping the melting state of the solder. The exhaust gas generated in the treating stage is made harmless by passing through the catalytic thermal decomposition device 4 and the waste gas cleaning device 5 and discharged as a harmless exhaust gas 6. An oxidation catalyst, for example, containing TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> and having Ti : W : Si = about 7 : about 2 : about 1 is used in the exhaust gas catalytic thermal decomposition device 4. A spray injecting system or the like is used in the waste gas cleaning device 5. As a result, the generation of the harmful gas is prevented.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The waste printed circuit board processor mainly characterized by the thing which occurs in the discarded recycling or harmless-ized processor of a printed circuit board at the time of processing of heating of a substrate, deformation, a disconnection, or spallation, and for which it has exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment and an exhaust air scrubber into a component as an object for processing of organic system exhaust gas.

[Claim 2] The waste printed circuit board processor characterized by having exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment and an exhaust air scrubber into a component in the waste printed circuit board processor which separates solder and electronic parts from a substrate by heating the eccentricity of the printed circuit board in which electronic parts were carried more than the melting temperature of solder, and applying external force, such as a pneumatic pressure by vibration, impact, the centrifugal force, a friction, or hot jet, to a substrate.

[Claim 3] The waste printed circuit board processor according to claim 1 or 2 which consists of one sort or two sorts or more of oxides chosen out of Si, aluminum, Ti, and Zr as a catalyst for exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment.

[Claim 4] The waste printed circuit board processor according to claim 3 characterized by including further one sort or two sorts or more of metals chosen out of Pt, Cu, nickel, and W in the oxide according to claim 3.

[Claim 5] The claim 1 characterized by being the water of alkali, such as a sodium hydroxide or a calcium hydroxide, or a solution to the inside of an alcoholic system organic solvent as a penetrant remover for exhaust air scrubbers, or the waste printed circuit board processor of four given in any one term.

[Claim 6] The claim 1 characterized by having exhaust air gas-cooling-method equipment after catalyst thermal decomposition equipment, or the waste printed circuit board processor of five given in any one term.

[Claim 7] The claim 1 characterized by having a cyclone for mist eliminators after an exhaust air scrubber, or the waste printed circuit board processor of six given in any one term.

[Claim 8] Catalyst heating temperature is the art of the claim 1 characterized by being within the limits of 250-800 degrees C, or the waste printed circuit board processor of seven given in any one term.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to recycling or the harmless-ized processor, and its art of the waste printed circuit board which occurs especially in connection with processing and which mainly has the processor of organic system detrimental exhaust gas about recycling or the harmless-ized processor, and its art of a waste printed circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electronic-intelligence devices, such as a personal computer and a word processor, have a very quick speed of a technical innovation, and the model change is performed per several months. For this reason, an user will replace these electronic-intelligence devices with the newest model in an average of five years, and, as for the replaced old thing, most serves as a disposal.

[0003] the printed circuit board which carried many electronic parts, such as LSI and a connector, in the interior of the mainframe of an electronic-intelligence device by soldered joint -- about 20 -- about [ wt% ] -- it contains When a landfill is carried out since the lead which is detrimental heavy metal, tin, antimony, the arsenic, etc. are contained while valuables, such as gold and copper, are contained in these printed circuit boards so much and shining, such detrimental heavy metal is eluted in the earth, and the load to an environment is large.

[0004] From this, recycling of valuables or a detrimental object is separated, solder and electronic parts are separated from the eccrisis of the electronic-parts loading printed circuit board aiming at harmless-izing of the last eccrisis, or the waste printed circuit board processor and art which collect valuables, such as gold and copper, from a substrate mainframe further are examined. There is the technique or equipment shown for example, in the following (1) - (5) among the arts or equipments of the waste printed circuit board or waste plastic sheet already known.

[0005] (1) How to disassemble electronic parts from the printed circuit board which has the elimination process which applies melting or the heating process made to decompose, impulse force, etc. for the adhesives on which it is the technique of disassembling electronic parts from a printed circuit board, and electronic parts are pasted up, and removes the aforementioned parts from the aforementioned printed circuit board. Refer to the Japan patent official report of No. 2601225.

[0006] (2) The low-temperature melt recovery system which melting of the low-temperature melt which adhered to the printed circuit board by making a printed circuit board convey along a conveyance way, and injecting elevated-temperature gas to a substrate by the predetermined pressure on the way is carried out [ recovery system ], and makes it remove. Refer to JP,8-274461,A.

[0007] (3) Technique apply and pulverize the external force which carries out coarse grinding of the printed circuit board first, and contains compressive force and shearing force in the obtained coarse-grinding object, and a gravity separation and an electrostatic separation recover valuables from a printed circuit board further. Refer to JP,7-251154,A.

[0008] (4) It is the art of the printed circuit board scrap wood characterized by roasting printed circuit board scrap wood over the temperature below copper 400 degrees-C or more melting point in the steam ambient atmosphere, burning an exhaust gas with a combustion furnace, and emitting CO into the atmospheric air except for a detrimental component, such as oxidizing. Refer to JP,8-71521,A.

[0009] (5) The art of the cracked gas of the fire-resistant plastics characterized by carrying out wet recovery of the component which burns or pyrolyzes the plastics containing an antimony compound and a halogenated compound, is made to burn or pyrolyze the cracked gas which occurs in that case in 2nd order above 800 degrees C, carries out dry-type recovery of the component which makes an antimony oxide a subject after that, and makes a halogen a subject further as a flame retarder. Refer to the Japan patent official report of No. 2665192.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The principal components which constitute a printed circuit board mainframe are thermosetting resin, such as epoxy and a phenol, and the flame retarder which contained the bromine in this is added. For this reason, if a printed circuit board is heated, the exhaust gas of an organic system will be generated, and in it, many detrimental methyl bromides with which are the ozone-layer-depletion matter and carcinogenic are indicated to be also to the human body are contained. these organic system exhaust gas -- near 50 degree C -- it begins to generate from the degree of low temperature comparatively, and increases abruptly at the temperature of 270 degrees C or more Therefore, since temperature rises at 50

degrees C or more locally by friction when heating a printed circuit board at a heater etc., and external force is applied [ not to mention ] to a substrate and it deforms, cuts or crushes, the above-mentioned detrimental gas occurs. Therefore, in above processors and arts for a printed circuit board, the exhaust gas harmless-ized device is required.

[0011] However, with the technique or equipment of the above (1), (2), and (3), since it does not have the process or the device in which exhaust gas is processed, exhaust gas is emitted into the atmospheric air as it is. Although the organic gas which made the methyl bromide the start by combustion by this technique although it was emitting into the atmospheric air by the technique of (4) after having led exhaust gas to the combustion furnace and burning it is decomposed, the strong corrosive hydrogen bromide which this generates is emitted into the atmospheric air as it is, and causes acid rain. Although wet recovery of the component which burns or pyrolyzes exhaust gas at the elevated temperature of 800 degrees C or more, and makes a halogen a subject after that is carried out by the technique of (5), there is a problem that an energy cost is large, for an elevated temperature.

[0012] The purpose of this invention was not made in view of the above-mentioned trouble, and is to offer the waste printed circuit board processor which detrimental exhaust gas does not generate in process of recycling or harmless-ized processing, and its art.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In the waste printed circuit board processor and its art of this invention, it is mainly characterized by the thing which occurs at the time of processing of heating of a substrate, deformation, a disconnection, or spallation and for which it has exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment and an exhaust air scrubber in a component as an object for processing of organic system exhaust gas. By preparing an exhaust gas catalyst heating apparatus and an exhaust air scrubber, the detrimental exhaust gas generated in the above-mentioned processing of a waste printed circuit board is made harmless, and is not discharged out of equipment. For example, an exhaust gas catalyst heating apparatus decomposes a detrimental methyl bromide into a hydrogen bromide, a carbon dioxide, and water. In addition, ordinary hydrocarbons are disassembled into a carbon dioxide and water. Although a hydrogen bromide is the acid, it is neutralized by the exhaust air scrubber and it serves as a bromination salt and water. Bromination salts can be dried and collected.

[0014] Thus, exhaust gas is made harmless. And by using a catalyst heating apparatus, heating temperature can be held down to 800 degrees C or less, and can reduce an energy cost. And since it can decompose also by thin concentration, concentration adjustment of gas is free. It is that it is possible to make this, i.e., gas, mix air etc. and to carry out thin to the concentration below the explosion limit, and is desirable on safe. Since it is decomposition of an organic component as gas to mix, it is required for oxygen to contain, and air is desirable.

[0015] It is more effective if it considers as exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment, the waste printed circuit board processor which has an exhaust air scrubber, and its art into the component of the waste printed circuit board processor which separates solder and electronic parts from a substrate by heating the eccentricity of the printed circuit board in which electronic parts were carried in this invention more than the melting temperature of solder, and applying external force, such as a pneumatic pressure by vibration, impact, the centrifugal force, a friction, or hot jet, to a substrate.

[0016] The catalyst for exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment of this invention consists of one sort or two sorts or more of oxides chosen out of Si, aluminum, Ti, and Zr. As a modality of oxide, they are SiO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub>, for example. Although there is a grade, it is not limited to these.

[0017] It is good to consider as the catalyst which added one sort or two sorts or more of metals further chosen out of Pt, Cu, nickel, and W to the above-mentioned oxide preferably. Pt, Cu, nickel, and W may be oxides.

[0018] The penetrant remover for exhaust air scrubbers of this invention is the water of alkali matter, such as a sodium hydroxide or a calcium hydroxide, or a solution to the inside of an alcoholic system organic solvent. Since the solubility of the bromination salt reacted and generated is low when an alcoholic system solvent is used, it precipitates, shortly after reacting. For this reason, compared with the case where recovery of a bromination salt is aqueous intermediation, it is easy. Moreover, since a carbon dioxide also serves as a salt simultaneously by alkali, exudation into the atmospheric air of a carbon dioxide can also be suppressed.

[0019] In this invention, you may form exhaust air gas-cooling-method equipment after catalyst thermal decomposition equipment. A cooling system can apply general heat exchangers, such as a coil type, shell, and a tube type.

→ [0020] Moreover, you may form the cyclone for water mist eliminators after an exhaust air scrubber.

[0021] Although catalyst heating temperature should just be within the limits of 250-800 degrees C in this invention, within the limits of 300-600 degrees C is desirable in fact.

[0022] Since the harmful gas generated in recycling or harmless-ized processing by considering as such a waste printed circuit board processor and its art is made harmless within equipment, it does not emit into the atmospheric air. For this reason, the low waste printed circuit board processor and its art of the safety which generates neither an ozone depleter nor an air pollution substance, high-reliability, and an energy cost can be offered.

[0023] In addition, the object of this invention is not limited to a waste printed circuit board, but can be applied to the recycling equipment of all the products using the resin with which the \*\* halogen flame retarder was added.

[0024]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, although this invention is explained based on an example, this invention is not limited to these.

[0025] Drawing 1 is a waste printed circuit board treatment-process view which is one example of this invention.

[0026] The process shown in drawing 1 consists of the waste printed circuit board 1, the processor 2, the processed waste printed

circuit board 3, exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment 4, an exhaust air scrubber 5, and the exhaust gas 6 made harmless.

[0027] In drawing 1, the waste printed circuit board 1 is processed by the processor 2, and turns into the processed waste printed circuit board 3. It is the equipment which carries out processing of such combination, such as heating, deformation, a disconnection, and spallation, to the waste printed circuit board 1 in a processor 2 here, for example, the equipment which heats a substrate, is made to gasify a resin and carries out malacia processing or the equipment which disconnects electronic parts by the cutter etc. and is separated from a substrate, and a substrate are crushed as it is, and the reduction-ized equipment is mentioned. From the waste printed circuit board 1, it goes up on the whole [ temperature ] or locally by heating or friction in this process, and the gas of the hydrocarbon system containing the detrimental methyl bromide occurs.

[0028] It is decomposed by the exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment 4, and this hydrocarbon system gas turns into inorganic gas. The equipment constituted as catalyst thermal decomposition equipment 4 at the coil which filled up the interior with the catalyst, for example, and electric heating kiln can be considered. The great portion of inorganic gas is a carbon dioxide and a steam. It decomposes and a methyl bromide serves as a hydrogen bromide, a carbon dioxide, and a steam. It is washed or neutralized and these inorganic gas is made harmless by the exhaust air scrubber 5.

[0029] For example, when the caustic-alkali-of-sodium aqueous solution is used for this penetrant remover, it is absorbed, when a hydrogen bromide serves as a sodium bromide and a carbon dioxide serves as a salt as a sodium carbonate, respectively. As an exhaust air scrubber, there are a method which injects a spray, for example, a method using a packed column, a method which carries out the direct bubbling of the gas into a penetrant remover. Exhaust gas harmless-changes according to the above process, and it is emitted as exhaust gas 6 made harmless.

[0030] Drawing 2 is a waste printed circuit board treatment-process view which is one example of this invention.

[0031] The process shown in drawing 2 consists of the waste printed circuit board 1, heating-apparatus 2a, external force additional-equipment 2b, substrate 3a that were separated, electronic-parts 3b which were separated, solder separated 3c, exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment 4, an exhaust air scrubber 5, and the exhaust gas 6 made harmless.

[0032] In drawing 2, the waste printed circuit board 1 is heated by heating-apparatus 2a more than at the melting temperature of solder, and melting of the solder is carried out. External force is added by external force additional-equipment 2b, with the melting status maintained, and the waste printed circuit board 1 is divided into substrate 3a separated, electronic-parts 3b which were separated, and about three separated kinds of solder 3c. Here, heating-apparatus 2a and external force additional-equipment 2b do not need to be another fields, and may be one. For example, external force additional-equipment 2b may be in the interior of heating-apparatus 2a, and heating-apparatus 2a may be in the interior of external force additional-equipment 2b.

[0033] There is equipment which adds vibration, impact, a centrifugal force, a friction, or the pneumatic pressure by hot jet to the waste printed circuit board 1 as external force additional-equipment 2b, for example. This heating-apparatus 2a and the exhaust gas generated in external force additional-equipment 2b harmless-change by the same process 4 as drawing 1, i.e., an exhaust gas catalyst heating apparatus, and the exhaust air scrubber 5, and is emitted as exhaust gas 6 made harmless.

[0034] Drawing 3 is a waste printed circuit board treatment-process view which is one example of this invention.

[0035] The process shown in drawing 3 consists of the waste printed circuit board 1, the processor 2, the processed waste printed circuit board 3, the exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment 4, the exhaust air gas-cooling-method equipment 7, an exhaust air scrubber 5, a cyclone 8, and the exhaust gas 6 made harmless.

[0036] In drawing 3, exhaust gas is once cooled with the exhaust air gas-cooling-method equipment 7 after decomposition by the exhaust gas catalyst thermal decomposition equipment 4. By cooling here, the temperature rise of the penetrant remover of the exhaust air scrubber 5 and vaporization are prevented. Exhaust gas is introduced into the cyclone after transit 8 in the exhaust air scrubber 5. Here, the decrement in a penetrant remover can be prevented by removing the moisture in exhaust gas and returning to the exhaust air scrubber 5. Thus, it dries and the exhaust gas 6 made harmless is emitted. In addition, removing moisture does not limit to a cyclone and it is not cared about at all by other technique, such as a demister. Moreover, only for either, the exhaust air gas-cooling-method equipment 7 and the cyclone 8 are.

[0037] Hereafter, the example of an experiment is explained.

[0038] (Example 1 of an experiment)

[0039]

[Table 1]

表 1

	排気ガス中の各成分の濃度 (volppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	36.8	3.5	44.4	180	270
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	345	336
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	75.1	0.1以下

moisture is removed  
reduction of liquid  
drying is prevented

[0040] In the atmospheric air, the waste printed circuit board was applied for 10 minutes, and the jaw crusher ground it. The

ambient-atmosphere air under trituration is attracted by 3/min 1m, and it is TiO<sub>2</sub>. WO<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> It decomposed at 500 degrees C using the included oxide catalyst of Ti:W:Si=7:2:1. Space velocity was set to 10000/h. Spray washing of the gas after decomposition was carried out using NaOH aqueous solution of 1N. The main exhaust gas composition before and behind decomposition and after spray washing is shown in Table 1. The hydrocarbons which make a methyl bromide the start disappear after gas decomposition, and the mineralization is carried out. Moreover, after spray washing, the hydrogen bromide generated by gas decomposition disappears, and is neutralized. Moreover, a carbon dioxide also understands after spray washing concentration is falling and absorbed by NaOH.

[0041] (Example 2 of an experiment)

[0042]

[Table 2]

表 2

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	138	5.7	176	405	419
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1060	523
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	228	0.1以下

[0043] Next, a waste printed circuit board is put into an electric furnace, and it is 120l./min about air. It heated for 20 minutes at 150 degrees C, introducing into an electric furnace at a rate. It is Pt to aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> about the issue air from the electric furnace under heating 0.5wt% It decomposed at 700 degrees C using the included catalyst. Space velocity was set to 50000/h. It is calcium (OH)<sub>2</sub> of 1N about the gas after decomposition. Spray washing was carried out using the aqueous solution. The main exhaust gas composition before and behind decomposition and after spray washing is shown in Table 2. Like the example 1 of an experiment, the mineralization of the hydrocarbons which make a methyl bromide the start is carried out by gas decomposition, and the hydrogen bromide is also neutralized. Moreover, concentration falls and a carbon dioxide is also calcium (OH)<sub>2</sub>. It was absorbed.

[0044] (Example 3 of an experiment)

[0045]

[Table 3]

表 3

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	207	8.0	355	1132	788
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1388	1019
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	388	0.1以下

[0046] Next, a waste printed circuit board is put into an electric furnace, and it is 120l./min about air. The temperature up was carried out until it became 230 degrees C, introducing into an electric furnace at a rate. Vibration was added to the substrate for 5 minutes with excitation equipment after 230 degree-C attainment. It is issue air from the electric furnace at this time ZrO<sub>2</sub> It decomposed at 500 degrees C using the oxide catalyst of Zr:Cu=9:1 containing CuO. Space velocity was set to 5000/h. Bubbling washing of the gas after decomposition was carried out using KOH aqueous solution of 1N. The main exhaust gas composition before and behind decomposition and after spray washing is shown in Table 3. Like the examples 1 and 2 of an experiment, the mineralization of the hydrocarbons is carried out by gas decomposition, it disappears, and the hydrogen bromide is also neutralized. Moreover, concentration falls by KOH and the carbon dioxide was also absorbed.

[0047] (Example 4 of an experiment)

[0048]

[Table 4]

表 4

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	389	14.7	884	2025	1397
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	2671	1998
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	794	0.1以下

[0049] Next, a waste printed circuit board is put into an electric furnace, and it is 120l./min about air. It is ordinary temperature to about 10 degrees C/min, introducing into an electric furnace at a rate. The temperature up was carried out until it became 320 degrees C by the programming rate. At this time, the issue air from the electric furnace in the temperature up from 270 degrees C to 320 degrees C was decomposed at 500 degrees C using NiO catalyst. Space velocity was set to 10000/h. The packed column washed the gas after decomposition using NaOH aqueous solution of 1N. The main exhaust gas composition before and behind decomposition and after packed column washing is shown in Table 4. Like the examples 1, 2, and 3 of an experiment, the mineralization of the hydrocarbons is carried out by gas decomposition, it disappears, and the hydrogen bromide is also neutralized. Moreover, concentration falls by NaOH and the carbon dioxide was also absorbed.

[0050] (Comparative experiments 1)

[0051]

[Table 5]

表 5

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	366	9.5	749	1857	1181
300℃ガス分解後	343	8.2	818	1914	1222
洗浄後	316	8.0	775	794	0.1以下
500℃ガス分解後	308	8.8	847	2005	1315
洗浄後	290	8.0	829	824	0.1以下
700℃ガス分解後	246	5.4	1105	2671	1998
洗浄後	221	4.9	1028	957	0.1以下

[0052] Next, it is ordinary temperature to about 10 degrees C/min, putting a waste printed circuit board into an electric furnace as a comparison, and introducing air into an electric furnace at a rate of 120l./min. The temperature up was carried out until it became 320 degrees C by the programming rate. At this time, the issue air from the electric furnace in the temperature up from 270 degrees C to 320 degrees C was decomposed using another electric furnace not using the catalyst at 300 degrees C, 500 degrees C, or 700 degrees C. The retention time at this time could be 3 seconds. The packed column washed the gas after decomposition using NaOH aqueous solution of 1N. The main exhaust gas composition before and behind decomposition and after packed column washing is shown in Table 5. In this case, at such temperature, it was hardly decomposed, therefore the hydrocarbons which made the methyl bromide the start were not absorbed by washing, either.

[0053]

[Effect of the Invention] According to this invention, the waste printed circuit board processor which detrimental exhaust gas does not generate in process of recycling or harmless-ized processing, and its art can be offered as mentioned above.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-216455

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 9 B 5/00

B 0 1 D 53/87

識別記号

Z A B

F I

B 0 9 B 5/00

B 0 1 D 53/36

Z A B C

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-22969

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 佐藤 和彦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 宮本 知彦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 安田 健

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

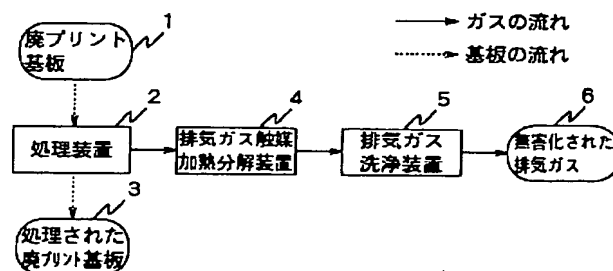
(54) 【発明の名称】 廃プリント基板処理装置及びその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 リサイクル或いは無害化処理の過程で有害な排気ガスが発生することのない廃プリント基板処理装置及び処理方法を提供する。

【解決手段】 基板の加熱、変形、切断或いは破砕等の処理時に発生する主として有機系排気ガスの処理用として、構成装置内に排気ガス触媒加熱分解装置、及び排気ガス洗浄装置を有する廃プリント基板処理装置とすることにより達成される。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃棄されたプリント基板のリサイクル或いは無害化処理装置において、基板の加熱、変形、切断或いは破碎等の処理時に発生する主として有機系排気ガスの処理用として、構成装置内に排気ガス触媒加熱分解装置、及び排気ガス洗浄装置を有することを特徴とする廃プリント基板処理装置。

【請求項2】 電子部品を搭載したプリント基板の廃棄物をはんだの熔融温度以上に加熱し、且つ振動、衝撃、遠心力、摩擦、或いはホットジェットによる空気圧等の外力を基板に加えることによりはんだ・電子部品を基板から分離する廃プリント基板処理装置において、構成装置内に排気ガス触媒加熱分解装置、及び排気ガス洗浄装置を有することを特徴とする廃プリント基板処理装置。

【請求項3】 排気ガス触媒加熱分解装置用触媒として、Si, Al, Ti, Zrから選ばれる1種又は2種以上の酸化物からなる請求項1又は2記載の廃プリント基板処理装置。

【請求項4】 請求項3記載の酸化物にさらに、Pt, Cu, Ni, Wから選ばれる1種又は2種以上の金属を含んでいることを特徴とする請求項3記載の廃プリント基板処理装置。

【請求項5】 排気ガス洗浄装置用洗浄液として水酸化ナトリウム、或いは水酸化カルシウム等のアルカリの水又はアルコール系有機溶媒中への溶解液であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の廃プリント基板処理装置。

【請求項6】 触媒加熱分解装置の後に排気ガス冷却装置を有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の廃プリント基板処理装置。

【請求項7】 排気ガス洗浄装置の後にミスト分離用のサイクロンを有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載の廃プリント基板処理装置。

【請求項8】 触媒加熱温度は250～800℃の範囲内であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の廃プリント基板処理装置の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は廃プリント基板のリサイクル或いは無害化処理装置及びその処理方法に関し、特に処理に伴い発生する主として有機系有害排気ガスの処理機構を有する廃プリント基板のリサイクル或いは無害化処理装置及びその処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パーソナルコンピュータやワードプロセッサ等の電子情報機器は技術革新のスピードが非常に速く、数カ月単位でモデルチェンジが行われている。このため、ユーザは平均5年でこれらの電子情報機器を最新型とリプレースし、リプレースされた古いものは殆どが廃棄処分となる。

【0003】 電子情報機器本体内部にはLSIやコネクタなどの電子部品をはんだ接合により数多く搭載したプリント基板を約20wt%程度含んでいる。これらのプリント基板には金、銅などの有価物が多量に含まれてる反面、有害重金属である鉛、錫、アンチモン、砒素等も含まれているため埋立処分するとこれらの有害重金属が地中に溶出し、環境への負荷が大きい。

【0004】 このことから、有価物のリサイクル、或いは有害物を分離し最終廃棄物の無害化を目的とした電子部品搭載プリント基板の廃棄物からはんだ、電子部品を分離したり、さらに基板本体から金、銅等の有価物を回収する廃プリント基板処理装置及び処理方法が検討されている。既に知られている廃プリント基板又は廃プラスチック板の処理方法又は装置には例えば以下の(1)～(5)に示す方法又は装置がある。

【0005】 (1) プリント基板から電子部品を解体する方法であって、電子部品を接着している接着剤を熔融又は分解させる加熱工程と、衝撃力等を加え前記部品を前記プリント基板から取り外す除去工程を有するプリント基板から電子部品を解体する方法。日本国特許第2601225号公報参照。

【0006】 (2) プリント基板を搬送路に沿って搬送させ、途中で高温ガスを所定の圧力で基板に噴射することにより、プリント基板に付着した低温溶融物を溶融して除去させる低温溶融物回収装置。特開平8-274461号公報参照。

【0007】 (3) プリント基板をまず粗粉碎し、得られた粗粉碎物に圧縮力及びせん断力を含む外力を加えて微粉碎し、さらに比重分離、静電分離によりプリント基板から有価物を回収する方法。特開平7-251154号公報参照。

【0008】 (4) プリント基板廃材を、水蒸気雰囲気中で、400℃以上銅の融点以下の温度で焙焼し、排出ガスは燃焼炉で燃焼させ、COを酸化するなど有害成分を除き、大気中に放出することを特徴とするプリント基板廃材の処理方法。特開平8-71521号公報参照。

【0009】 (5) 難燃剤としてアンチモン化合物とハロゲン化合物を含有するプラスチックを燃焼又は熱分解し、その際発生する分解ガスを800℃以上で2次的に燃焼又は熱分解させ、その後、酸化アンチモンを主体とする成分を乾式回収し、さらにハロゲンを主体とする成分を湿式回収することを特徴とする難燃性プラスチックの分解ガスの処理方法。日本国特許第2665192号公報参照。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 プリント基板本体を構成する主成分はエポキシ、フェノール等の熱硬化性樹脂であり、これには臭素を含んだ難燃剤が添加されている。このためプリント基板を加熱すると有機系の排気ガスが発生し、その中にはオゾン層破壊物質であり人体に

対しても発癌性が指摘されている有害な臭化メチルが多く含まれている。これらの有機系排気ガスは50℃付近の比較的低温度から発生し始め、270℃以上の温度で急激に増加する。従ってプリント基板をヒータ等によって加熱する場合は勿論のこと、基板に外力を加えて変形、切断或いは破砕する場合においても摩擦により局部的に温度が50℃以上に上昇するため、上記の有害なガスが発生する。そのため、プリント基板に対する上記のような処理装置及び処理方法においてはその排気ガス無害化機構が必要である。

【0011】しかしながら、上記(1)、(2)、(3)の方法又は装置では排気ガスを処理する工程又は機構は有していないため、排気ガスはそのまま大気中に放出される。(4)の方法では排気ガスを燃焼炉に導き燃焼させた後に大気中に放出しているが、この方法では燃焼により臭化メチルを初めとした有機ガスは分解するが、これにより生成する腐食性の強い臭化水素がそのまま大気中に放出され、酸性雨の原因となる。(5)の方法では排気ガスを800℃以上の高温で燃焼又は熱分解し、その後ハロゲンを主体とする成分を湿式回収しているが、高温のためエネルギーコストが大きいという問題がある。

【0012】本発明の目的は、上記の問題点を鑑みなされたもので、リサイクル或いは無害化処理の過程で有害な排気ガスが発生することのない廃プリント基板処理装置及びその処理方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の廃プリント基板処理装置及びその処理方法では、基板の加熱、変形、切断或いは破砕等の処理時に発生する主として有機系排気ガスの処理用として、構成装置内に排気ガス触媒加熱分解装置、及び排気ガス洗浄装置を有することを特徴とする。排気ガス触媒加熱装置、及び排気ガス洗浄装置を設けることにより廃プリント基板の上記処理において発生する有害排気ガスは無害化され、装置外に排出されることはない。例えば有害な臭化メチルは排気ガス触媒加熱装置により臭化水素、二酸化炭素、水に分解する。尚、普通の炭化水素類は二酸化炭素と水に分解する。臭化水素は酸性物質であるが、排気ガス洗浄装置により中和され臭素化塩と水となる。臭素化塩は乾燥し回収できる。

【0014】このようにして排気ガスは無害化される。しかも、触媒加熱装置を用いることにより加熱温度は800℃以下に抑えることができ、エネルギーコストが低減できる。しかも希薄濃度でも分解が可能であるためガスの濃度調整が自在である。このことは、即ちガスに空気等を混合させ、爆発限界以下の濃度まで希薄させることが可能ということであり、安全上好ましい。混合するガスとしては有機成分の分解なので酸素が含有されることが必要であり、空気が好ましい。

【0015】本発明では、電子部品を搭載したプリント基板の廃棄物をはんだの熔融温度以上に加熱し、且つ振

動、衝撃、遠心力、摩擦、或いはホットジェットによる空気圧等の外力を基板に加えることによりはんだ・電子部品を基板から分離する廃プリント基板処理装置の構成装置内に排気ガス触媒加熱分解装置、及び排気ガス洗浄装置を有する廃プリント基板処理装置及びその処理方法とすれば、より効果的である。

【0016】本発明の排気ガス触媒加熱分解装置用触媒は、Si, Al, Ti, Zrから選ばれる1種又は2種以上の酸化物からなる。酸化物の種類としては、例えばSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>等があるが、これらに限定されるものではない。

【0017】好ましくは上記酸化物にさらに、Pt, Cu, Ni, Wから選ばれる1種又は2種以上の金属を添加した触媒とするのが良い。Pt, Cu, Ni, Wは酸化物であっても良い。

【0018】本発明の排気ガス洗浄装置用洗浄液は、水酸化ナトリウム、或いは水酸化カルシウム等のアルカリ物質の水又はアルコール系有機溶媒中への溶解液である。アルコール系溶媒を使用した場合は反応して生成する臭素化塩の溶解度が低いため、反応すると直ちに沈殿する。このため臭素化塩の回収が水溶媒の場合と比べ容易である。また、二酸化炭素もアルカリにより同時に塩となるため二酸化炭素の大気中への放出も抑制できる。

【0019】本発明では、触媒加熱分解装置の後に排気ガス冷却装置を設けても良い。冷却装置は蛇管型、シェルアンドチューブ型等一般の熱交換器が適用できる。

【0020】また、排気ガス洗浄装置の後にウォーターミスト分離用のサイクロンを設けても良い。

【0021】本発明では触媒加熱温度は250～800℃の範囲内であれば良いが、実際には300～600℃の範囲内が好ましい。

【0022】かかる廃プリント基板処理装置及びその処理方法とすることにより、リサイクル或いは無害化処理において発生する有害ガスが装置内で無害化されるため、大気中に放出することはない。このためオゾン破壊物質や大気汚染物質を発生させることのない、安全、高信頼性、且つエネルギーコストの低い廃プリント基板処理装置及びその処理方法を提供できる。

【0023】尚、本発明の対象は廃プリント基板に限定されず、含ハロゲン難燃剤が添加された樹脂を用いたあらゆる製品のリサイクル装置に適用可能である。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】図1は、本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図である。

【0026】図1に示したプロセスは、廃プリント基板1、処理装置2、処理された廃プリント基板3、排気ガス触媒加熱分解装置4、排気ガス洗浄装置5、無害化された排気ガス6より構成される。

【0027】図1において、廃プリント基板1は処理装置2により処理され、処理された廃プリント基板3となる。ここで、処理装置2とは廃プリント基板1に対し加熱、変形、切断、破砕等、或いはこれらの組み合わせの処理をする装置であり、例えば、基板を加熱し樹脂をガス化させ軟化処理する装置、或いは基板から電子部品を

10 カッター等により切断し分離する装置、基板をそのまま破砕し、減容化する装置等が挙げられる。この過程で廃プリント基板1からは加熱或いは摩擦により温度が全体的或いは局部的に上昇し、有害な臭化メチルを含んだ炭

20 化水素系のガスが発生する。【0028】この炭化水素系ガスは排気ガス触媒加熱分解装置4にて分解され、無機ガスとなる。触媒加熱分解装置4としては、例えば内部に触媒を充填した反応管と電気加熱炉により構成された装置等が考えられる。無機ガスの大半は二酸化炭素と水蒸気である。臭化メチルは分解し臭化水素、二酸化炭素、水蒸気となる。これらの無機ガスは排気ガス洗浄装置5により洗浄或いは中和され、無害化される。

【0029】例えばこの洗浄液に苛性ソーダ水溶液を用いた場合は臭化水素は臭化ナトリウム、二酸化炭素は炭酸ナトリウムとしてそれぞれ塩となることにより吸収される。排気ガス洗浄装置としては、例えばスプレーを噴射する方式、充填塔を用いる方式、ガスを洗浄液中に直接バブリングさせる方式等がある。以上のプロセスにより排気ガスは無害化され、無害化された排気ガス6として放出される。

【0030】図2は、本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図である。

30 【0031】図2に示したプロセスは、廃プリント基板1、加熱装置2a、外力付加装置2b、分離した基板3a、分離した電子部品3b、分離したはんだ3c、排気ガス触媒加熱分解装置4、排気ガス洗浄装置5、無害化された排気ガス6より構成される。

【0032】図2において、廃プリント基板1は加熱装置2aによりはんだの熔融温度以上に加熱され、はんだは熔融する。その熔融状態を保ったまま外力付加装置\*

\*2bで外力を付加され、廃プリント基板1は分離した基板3a、分離した電子部品3b、分離したはんだ3cのおよそ3種類に分離する。ここで、加熱装置2aと外力付加装置2bは別体である必要はなく、一体であっても良い。例えば、加熱装置2aの内部に外力付加装置2bがあっても良く、外力付加装置2bの内部に加熱装置2aがあっても良い。

【0033】外力付加装置2bとしては、例えば振動、衝撃、遠心力、摩擦、或いはホットジェットによる空気圧等を廃プリント基板1に付加する装置がある。この加熱装置2a、外力付加装置2bにおいて発生する排気ガスは図1と同様のプロセス、即ち排気ガス触媒加熱装置4、排気ガス洗浄装置5により無害化され、無害化された排気ガス6として放出される。

【0034】図3は、本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図である。

【0035】図3に示したプロセスは、廃プリント基板1、処理装置2、処理された廃プリント基板3、排気ガス触媒加熱分解装置4、排気ガス冷却装置7、排気ガス洗浄装置5、サイクロン8、無害化された排気ガス6より構成される。

【0036】図3においては排気ガスは排気ガス触媒加熱分解装置4で分解後、いったん排気ガス冷却装置7で冷却される。ここで冷却することにより、排気ガス洗浄装置5の洗浄液の温度上昇及び蒸発を防止する。排気ガスは排気ガス洗浄装置5を通過後サイクロン8に導入される。ここで、排気ガス中の水分を除去し排気ガス洗浄装置5に戻すことにより洗浄液の減少を防止できる。このようにして乾燥され無害化された排気ガス6を放出する。尚、水分を除去するのはサイクロンに限定するものではなく、デミスタ等他の方法によっても一向に構わない。また、排気ガス冷却装置7とサイクロン8はどちらか一方のみでも構わない。

【0037】以下、実験例について説明する。

【0038】(実験例1)

【0039】

【表1】

表 1

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	36.8	3.5	44.4	180	270
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	345	336
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	75.1	0.1以下

【0040】廃プリント基板をジョークラッシャーにて大気中で10分間かけて粉碎した。粉碎中の雰囲気空気を1m<sup>3</sup>/minで吸引し、TiO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>を含む、Ti:W:Si=7:2:1の酸化物触媒を用い

500℃で分解した。空間速度は10000/hとした。分解後のガスを1NのNaOH水溶液を用い、スプレー洗浄した。分解前後、及びスプレー洗浄後の主な排気ガス組成を表1に示す。臭化メチルを初めとする炭化

水素類はガス分解後は消失し、無機化されている。また、ガス分解にて発生した臭化水素はスプレー洗浄後は消失し中和されている。また、二酸化炭素もスプレー洗浄後は濃度が低下しておりNaOHにより吸収されたの\*

\*が分かる。

【0041】(実験例2)

【0042】

【表2】

表 2

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	138	5.7	176	405	419
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1060	523
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	228	0.1以下

【0043】次に、廃プリント基板を電気炉に入れ、且つ空気を120l/minの割合で電気炉中に導入しながら150℃で20分間加熱した。加熱中の電気炉からの排出空気をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtを0.5wt%含んだ触媒を用い700℃で分解した。空間速度は5000/hとした。分解後のガスを1NのCa(OH)<sub>2</sub>水溶液を用い、スプレー洗浄した。分解前後、及びスプレー洗浄後※20

※の主な排気ガス組成を表2に示す。実験例1と同様、臭化メチルを初めとする炭化水素類はガス分解により無機化され、また、臭化水素も中和されている。また、二酸化炭素も濃度が低下しCa(OH)<sub>2</sub>により吸収された。

【0044】(実験例3)

【0045】

【表3】

表 3

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	207	8.0	355	1132	788
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1388	1019
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	388	0.1以下

【0046】次に、廃プリント基板を電気炉に入れ、且つ空気を120l/minの割合で電気炉中に導入しながら230℃になるまで昇温した。230℃到達後、加振装置により基板に振動を5分間加えた。この時の電気炉からの排出空気をZrO<sub>2</sub>とCuOを含むZr:Cu=9:1の酸化物触媒を用い500℃で分解した。空間速度は5000/hとした。分解後のガスを1NのKOH水溶液を用い、バブリング洗浄した。分解前後、及び★

★プレー洗浄後の主な排気ガス組成を表3に示す。実験例1、2と同様、炭化水素類はガス分解により無機化され消失し、臭化水素も中和されている。また、二酸化炭素もKOHにより濃度が低下し、吸収された。

【0047】(実験例4)

【0048】

【表4】

表 4

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	389	14.7	884	2025	1397
ガス分解後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	2671	1998
洗浄後	0.01以下	0.01以下	0.01以下	794	0.1以下

【0049】次に、廃プリント基板を電気炉に入れ、且つ空気を120l/minの割合で電気炉中に導入しながら常温からおよそ10℃/minの昇温速度で320℃になるまで昇温した。この時270℃から320℃迄の昇

温中の電気炉からの排出空気をNiO触媒を用い500℃で分解した。空間速度は10000/hとした。分解後のガスを1NのNaOH水溶液を用い、充填塔により洗浄した。分解前後、及び充填塔洗浄後の主な排気ガス

組成を表4に示す。実験例1, 2, 3と同様、炭化水素類はガス分解により無機化され消失し、臭化水素も中和されている。また、二酸化炭素もNaOHにより濃度が低下し、吸収された。

\*【0050】(比較実験1)

【0051】

【表5】

表 5

	排気ガス中の各成分の濃度 (vol ppm)				
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	炭化水素類	CO <sub>2</sub>	HBr
ガス分解前	366	9.5	749	1857	1181
300℃ガス分解後	343	8.2	818	1914	1222
洗浄後	316	8.0	775	794	0.1以下
500℃ガス分解後	308	8.6	847	2005	1315
洗浄後	290	8.0	829	824	0.1以下
700℃ガス分解後	246	5.4	1105	2671	1998
洗浄後	221	4.9	1028	957	0.1以下

【0052】次に、比較として廃プリント基板を電気炉に入れ、且つ空気を120l/minの割合で電気炉中に導入しながら常温からおよそ10℃/minの昇温速度で320℃になるまで昇温した。この時270℃から320℃迄の昇温中の電気炉からの排出空気を触媒を用いず別の電気炉を用いて300℃、又は500℃、又は700℃で分解した。このときのガス滞留時間は3秒とした。分解後のガスを1NのNaOH水溶液を用い、充填塔により洗浄した。分解前後、及び充填塔洗浄後の主な排気ガス組成を表5に示す。この場合は臭化メチルを初めとした炭化水素類はこれらの温度では殆ど分解されず、従って洗浄によっても吸収されなかった。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リサイクル或いは無害化処理の過程で有害な排気ガスが発生することのない廃プリント基板処理装置及びその処理方法を※

※提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図。

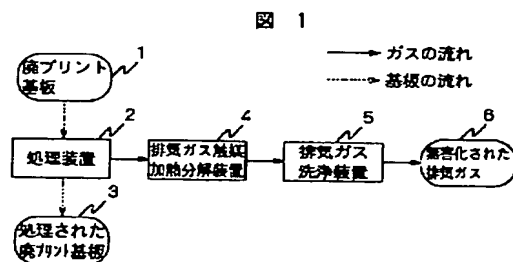
【図2】本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図。

【図3】本発明の一実施例である廃プリント基板処理プロセス図。

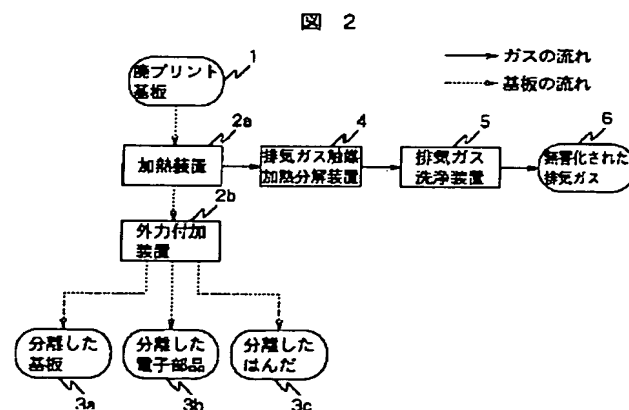
【符号の説明】

1…廃プリント基板、2…処理装置、2a…加熱装置、2b…外力付加装置、3…処理された廃プリント基板、3a…分離した基板、3b…分離した電子部品、3c…分離したはんだ、4…排気ガス触媒加熱分解装置、5…排気ガス洗浄装置、6…無害化された排気ガス、7…排気ガス冷却装置、8…サイクロン。

【図1】

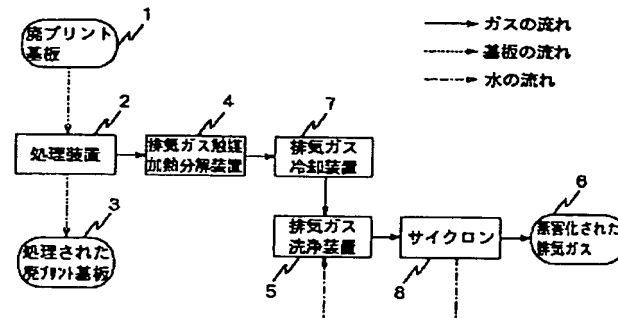


【図2】



【図 3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 佐藤 晃二

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 佐藤 美雄

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内